

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10312525 A**

(43) Date of publication of application: **24.11.98**

(51) Int. Cl

**G11B 5/70**

(21) Application number: **09124073**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22) Date of filing: **14.05.97**

(72) Inventor: **YAMAZAKI NOBUO  
SAITO SHINJI**

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

magnetic layer is 2000 Oe or more and a magnetic recording medium is used for recording and reproducing system in which recorded signal can be reproduced by an MR type (magnetoresistive) head.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic recording medium for high density recording, which has outstandingly improved the high density recording characteristic of electromagnetic conversion characteristic, and is particularly suitable for reproduction by MR head.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

SOLUTION: In a magnetic recording medium in which a magnetic layer mainly composed of ferro-magnetic powder and combining agent resin is formed on a supporting material, the ferro-magnetic powder is the hexagonal system ferrite powder or ferro-magnetic metal powder. When the ferro-magnetic powder is the hexagonal system ferrite powder, the saturated magnetic flux density of magnetic layer is 300 G to 1000 G or when such ferro-magnetic powder is ferro-magnetic metal powder, the saturated magnetic flux density of magnetic layer is 800 G to 1500 G. In this case, anti-magnetic force of

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-312525

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51)Int. C1.<sup>6</sup>

G 11 B 5/70

識別記号

F I

G 11 B 5/70

審査請求 未請求 請求項の数4

O L

(全20頁)

(21)出願番号 特願平9-124073

(22)出願日 平成9年(1997)5月14日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 山崎 信夫

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士  
写真フィルム株式会社内

(72)発明者 斎藤 真二

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士  
写真フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】磁気記録媒体

(57)【要約】

【課題】電磁変換特性、特に高密度記録特性が格段に改  
良され、特にMRヘッド再生に適した高密度記録用磁気  
記録媒体を提供すること。

【解決手段】支持体上に強磁性粉末及び結合剤樹脂を主  
体とする磁性層が形成されている磁気記録媒体におい  
て、該強磁性粉末は六方晶系フェライト粉末または強磁  
性金属粉末であって、六方晶フェライト粉末の場合は該  
磁性層の飽和磁束密度が300G～1000G、強磁性  
金属粉末の場合は該磁性層の飽和磁束密度が800G～  
1500Gであって、該磁性層の抗磁力が2000エル  
ステッド以上であり、且つ該磁気記録媒体はMR型(磁  
気抵抗型)磁気ヘッドで記録信号の再生が行われる記録  
再生システムに供されることを特徴とする磁気記録媒  
体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が形成されている磁気記録媒体において、該強磁性粉末は六方晶系フェライト粉末であって、該磁性層の飽和磁束密度が300G～1000Gであって、該磁性層の抗磁力が2000エルステッド以上であり、且つ該磁気記録媒体はMR型(磁気抵抗型)磁気ヘッドで記録信号の再生が行われる記録再生システムに供されることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 支持体上に強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が形成されている磁気記録媒体において、該強磁性粉末は強磁性金属粉末であって、該磁性層の飽和磁束密度が800G～1500Gであって、該磁性層の抗磁力が2000エルステッド以上であり、且つ該磁気記録媒体はMR型(磁気抵抗型)磁気ヘッドで記録信号の再生が行われる記録再生システムに供されることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項3】 前記磁性層の厚さが0.3μm以下である請求項1もしくは請求項2に記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記磁性層と支持体の間に実質的に非磁性の下層を有することを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は塗布型の高記録密度の磁気記録媒体に関する。特に磁性層と実質的に非磁性の下層を有し、磁性層に強磁性金属微粉末または六方晶フェライト微粉末を含む高密度記録用の磁気記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】磁気ディスクの分野において、Co変性酸化鉄を用いた2MBのMF-2HDフロッピーディスクがパーソナルコンピュータに標準搭載されようになつた。しかし扱うデータ容量が急激に増加している今日において、その容量は十分とは言えなくなり、フロッピーディスクの大容量化が望まれていた。

【0003】また磁気テープの分野においても近年、ミニコンピューター、パーソナルコンピューター、ワークステーションなどのオフィスコンピューターの普及に伴って、外部記憶媒体としてコンピューターデータを記録するための磁気テープ(いわゆるバックアップテープ)の研究が盛んに行われている。このような用途の磁気テープの実用化に際しては、とくにコンピューターの小型化、情報処理能力の増大と相まって、記録の大容量化、小型化を達成するために、記録容量の向上が強く要求される。

【0004】従来、磁気記録媒体には酸化鉄、Co変性酸化鉄、CrO<sub>2</sub>、強磁性金属粉末、六方晶系フェライト粉末を結合剤中に分散した磁性層を支持体に塗設したものが広く用いられる。この中でも強磁性金属微粉末と

10

20

30

40

50

六方晶系フェライト微粉末は高密度記録特性に優れていることが知られている。ディスクの場合、高密度記録特性に優れる強磁性金属微粉末を用いた大容量ディスクとしては10MBのMF-2TD、21MBのMF-2SDまたは六方晶フェライトを用いた大容量ディスクとしては4MBのMF-2ED、21MBフロプロティカルなどがあるが、容量、性能的に十分とは言えなかった。このような状況に対し、高密度記録特性を向上させる試みが多くなされている。以下にその例を示す。

【0005】ディスク状磁気記録媒体の特性を向上させるために、特開昭64-84418には酸性基とエポキシ基と水酸基を有する塩化ビニル樹脂を用いることが提案され、特公平3-12374にはHc1000e以上、比表面積25～70m<sup>2</sup>/gの金属微粉末を用いることが提案され、特公平6-28106には磁性体の比表面積と磁化量を定め、研磨剤を含ませることが提案されている。

【0006】ディスク状磁気記録媒体の耐久性を改善するために、特公平7-85304には不飽和脂肪酸エステルとエーテル結合を有する脂肪酸エステルを用いることが提案され、特公平7-70045には分岐脂肪酸エステルとエーテル結合を有する脂肪酸エステルを用いることが提案され、特開昭54-124716にはモース硬度6以上の非磁性粉末と高級脂肪酸エステルを含ませることが提案され、特公平7-89407には潤滑剤を含む空孔の体積と表面粗さを0.005～0.025μmとすることが提案され、特開昭61-294637には低融点と高融点の脂肪酸エステルを用いることが提案され、特公平7-36216には磁性層厚みに対し1/4～3/4の粒径の研磨剤と低融点の脂肪酸エステルを用いることが提案され、特開平3-203018にはA1を含むメタル磁性体と酸化クロム用いることが提案されている。

【0007】非磁性の下層や中間層を有するディスク状磁気記録媒体の構成として、特開平3-120613には導電層と金属微粉末を含む磁性層を有する構成が提案され、特開平6-290446には1μm以下の磁性層と非磁性層を有する構成が提案され、特開昭62-159337にはカーボン中間層と潤滑剤を含む磁性層からなる構成が提案され、特開平5-290358にはカーボンサイズを規定した非磁性層を有する構成が提案されている。

【0008】一方、最近になり薄層磁性層と機能性非磁性層からなるディスク状磁気記録媒体が開発され、100MBクラスのフロッピーディスクが登場している。これらの特徴を示すものとして、特開平5-109061にはHcが14000e以上で厚さ0.5μm以下の磁性層と導電性粒子を含む非磁性層を有する構成が提案され、特開平5-197946には磁性層厚より大きい研磨剤を含む構成が提案され、特開平5-290354に

は磁性層厚が0.5μm以下で、磁性層厚の厚み変動を±15%以内とし、表面電気抵抗を規定した構成が、特開平6-68453には粒径の異なる2種の研磨剤を含ませ、表面の研磨剤量を規定した構成が提案されている。

【0009】又テープ状の磁気記録媒体においても近年、ミニコンピュータ、パーソナルコンピュータなどのオフィスコンピュータの普及に伴って、外部記憶媒体としてコンピュータデータを記録するための磁気テープ（所謂、バックアップテープ）の研究が盛んに行われている。このような用途の磁気テープの実用化に際しては、特にコンピュータの小型化、情報処理能力の増大と相まって、記録の大容量化、小型化を達成するために記録容量の向上が強く要求される。また磁気テープの使用環境の広がりによる幅広い環境条件下（特に、変動の激しい温湿度条件下など）での使用、データ保存に対する信頼性、更に高速での繰り返し使用による多数回走行におけるデータの安定した記録、読み出し等の性能に対する信頼性なども従来に増して要求される。

【0010】従来から、デジタル信号記録システムにおいて使用される磁気テープは、システム毎に決められており、所謂DLT型、3480、3490、3590、QIC、D8型、あるいはDDS型対応の磁気テープが知られている。そしてどのシステムにおいても、用いられる磁気テープは、支持体上の方の側に、膜厚が2.0~3.0μmと比較的厚い単層構造の強磁性粉末、結合剤、及び研磨剤を含む磁性層が設けられており、また他方の側には、巻き乱れの防止や良好な走行耐久性を保つために、バックコート層が設けられている。しかし一般に上記のように比較的厚い単層構造の磁性層においては、出力が低下するという厚み損失の問題がある。

【0011】磁性層の厚み損失による再生出力の低下を改良するために、磁性層を薄層化することが知られており、例えば、特開平5-182178号公報には支持体上に無機質粉末を含み、結合剤に分散してなる下層非磁性層と該非磁性層が湿潤状態にある内に強磁性粉末を結合剤に分散してなる1.0μm以下の厚みの上層磁性層を設けた磁気記録媒体が開示されている。

【0012】しかしながら、急速なディスク状やテープ状の磁気記録媒体の大容量化、高密度化にともない、このような技術をもってしても満足な特性を得ることが難しくなってきていた。ところで、従来、電磁誘導を動作原理とする磁気ヘッド（誘導型磁気ヘッド）が用いられ普及している。だが更に高密度記録再生領域で使用するには限界が見え始めている。すなわち、大きな再生出力を得るために再生ヘッドのコイル巻数を多くする必要があるがインダクタンスが増加し高周波での抵抗が増加し結果として再生出力が低下する問題があった。

【0013】そこで、近年MR（磁気抵抗）を動作原理とする再生ヘッドが提案され、ハードディスク等で使用

10

20

30

40

50

4

され始めている。磁気抵抗型磁気ヘッド（MRヘッド）は誘導型磁気ヘッドに比較して数倍の再生出力が得られ、かつ誘導コイルを用いないため、インピーダンスノイズ等の機器ノイズが大幅に低下し、高密度記録特性の向上が望めるものである。

【0014】しかしながら、高密度記録を更に向上させるためには、磁気記録媒体自体の磁束密度を上げなければならない。すると、MRヘッドを用いると出力は上がるがそれ以上にノイズが大きくなってしまい、結果的に高いS/Nが得られないという問題が生じた。また、MRヘッドにおける磁界強さと抵抗との間の直線性がずれ易くなり、周波数による出力の平坦度が崩れ、デジタル記録の再生波形のひずみを生じて、ノイズの原因となるという問題があった。

【0015】言い換えれば、MRヘッドを用いた磁気記録システムに適した磁気記録媒体であって、MRヘッドの利点を最大限に生かして、いかにすれば高密度記録と低ノイズ、高S/Nとが両立するのか、その条件が見いだされていなかった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は電磁変換特性、特に高密度記録特性が格段に改良され、特にMRヘッド再生に適した高密度記録用磁気記録媒体を提供することを目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体上に強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が形成されている磁気記録媒体において、該強磁性粉末は六方晶系フェライト粉末であって、該磁性層の飽和磁束密度が300G~1000Gであって、該磁性層の抗磁力が200エルステッド以上であり、且つ該磁気記録媒体はMR型（磁気抵抗型）磁気ヘッドで記録信号の再生が行われる記録再生システムに供されることを特徴とする磁気記録媒体である。この磁気記録媒体を以下、磁気記録媒体Bという。

【0018】また、本発明は、支持体上に強磁性粉末及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が形成されている磁気記録媒体において、該強磁性粉末は強磁性金属粉末であって、該磁性層の飽和磁束密度が800G~1500Gであって、該磁性層の抗磁力が2000エルステッド以上であり、且つ該磁気記録媒体はMR型（磁気抵抗型）磁気ヘッドで記録信号の再生が行われる記録再生システムに供されることを特徴とする磁気記録媒体である。以下、この磁気記録媒体を磁気記録媒体Mという。

【0019】本発明は、前記磁性層の厚さが0.3μm以下であることが好ましい。また、本発明は、前記磁性層と支持体の間に実質的に非磁性の下層を有することが好ましい。ここで実質的に非磁性である下層とは記録に関与しない程度に磁性を持っていても良いという意味であり、以降単に下層または非磁性層という。本願発明の

磁気記録媒体は、発明の趣旨から明らかに磁性層は少なくとも一層あればよい。しかしながら、特に磁性層が薄くなると以下の理由から磁性層の下に実質的な非磁性層があると更に特性が改良される。即ち、支持体上の上に直接磁性層を形成すると磁性層の表面性及び膜厚の均一性が得にくいくこと、下層の非磁性層中に導電性粒子や潤滑剤を添加することにより層の機能分離ができる磁性層の特性の向上に余裕ができるのである。その際の磁性層及び非磁性層の塗布方法は下層が湿潤状態にある内に上層の磁性層を塗布してしまう同時重層塗布が好ましい。特に、強磁性粉末が六方晶系フェライトである場合、強磁性粉末の分散性がより困難であるのでこのような層構成及び塗布方法が好ましい。ここで、実質的に非磁性であるという意味は、上層の磁性層の電磁変換特性に実質的に影響を与えない程度の磁気特性は許容されると言う意味である。

【0020】本発明者らは電磁変換特性と耐久性が良好で特に高密度記録領域でのエラーレートが格段に改良された磁気記録媒体を得るために鋭意検討した結果、以下のような媒体とすることで、本発明の目的である優れた高密度記録特性が得られることを見だし、本発明に至ったものである。本発明は生産性に優れ、低価格で提供できる塗布型磁気記録媒体とMRヘッドを組み合わせて検討し、ノイズの低い高密度特性に優れる磁気記録媒体を得たものである。

【0021】本発明は、MRヘッド使用により隠れていた磁気記録媒体由来のノイズを小さくし、大きなSN比を得ることが可能になったと共に高密度記録特性が向上したものである。磁気記録媒体Bにおいて、磁性層の飽和磁束密度Bmは、300～1000G(ガウス)であり、300～900Gが好ましく、500～800Gが更に好ましい。300G未満の場合、出力が低くなりすぎ、またノイズ低減が鈍化しSN比が急激に低下する。磁性層の抗磁力Hcは2000エルステッド(0e)以上であり、好ましくは2300～3000e、更に好ましくは2500～3000eである。上限は明確でないが本発明による記録ヘッド(Bs1.8T(テスラ))での検討では35000e程度と思われる。20000e未満では高性能(Bs1.8T)記録ヘッドを用いた場合、再生出力への効果が小さくなり本発明の目的を達せられない。磁性層厚みは薄い方が再生波形上好ましく、0.3μm以下が好ましく、下限は0.05μm程度と考えられる。

【0022】磁気記録媒体Mにおいて、磁性層のBmは800～1500G、好ましくは800～1300G、更に好ましくは900～1200Gである。磁性層の抗磁力Hcは20000e以上であり、好ましくは2300～3000e、更に好ましくは2500～3000eである。磁性層厚みは0.3μm以下が好ましく、下限は0.05μm程度と考えられる。即ち、磁性層の厚さが

10

20

30

40

50

厚くなると記録したデジタル信号の再生波形の半値幅が広くなるので好ましくない。

【0023】本発明の磁気記録媒体B及びM(以下、本発明の磁気記録媒体B及びMの両者を指す場合は、単に、「本発明の磁気記録媒体」または「本発明」という)の最大の特徴は、飽和磁束密度が従来のものに比較して低く設定された点にある。すなわち従来、再生出力を増加するために充填度を上げBmを上げる工夫をしていたが、MRヘッドの使用で再生出力は充分得られる様になったが、Bmの増加はかえってノイズの増加、周波数特性の非フラット化をまねき高密度特性を損なうことが分かった。本発明はMRヘッドで再生を行う場合、磁気記録媒体の飽和磁束密度を低く設定すると結果としてノイズが低減し、SN比が向上することを見出した。MRヘッドを用いずに、単にBmを低くしたのみでは出力、ノイズ共に低下するから、SN比は変わらないと考えられる。本発明の効果が得られる理由は明確ではないがBmを低くすることで強磁性粒子間の間隔が大きくなり相互作用が小さくなつたためと考えている。逆に、Bmが高いと言うことは、磁性層内における磁性体の集合度が高いことであり、集合度が高いとそれだけ磁化単位が大きくなり、磁性層面内における磁気的分布の不均一性の増大がノイズの原因となると考えられる。

【0024】本発明において、磁性層のBmを抑制する方法としては使用する強磁性体、即ち、強磁性金属粉末または六方晶フェライト粉末のBmを通常より低くする方法、磁性層に添加する強磁性粉末の充填度を抑えること、言い換えると非磁性粉末(後述する)量を増加させる方法等がある。強磁性粉末のBmを低く抑えることは強磁性金属粉末の場合は、主に粒子表面の酸化皮膜を厚くすることであり、結果的に充填度を小さくすることに相当する。六方晶フェライトにあっても表面処理剤で表面を被覆することが有効であり、これまた充填度を低くすることにも相当する。

【0025】このような手段で磁性層のBmを小さく抑えると磁気記録媒体の他の面での利点が出てくる。即ち、強磁性金属粉末にあって酸化皮膜を厚くすることは強磁性粉末の分散性を高めることであり、また、強磁性粉末の充填度を適度に抑えることは結合剤樹脂や他の添加剤を含有させる余地が出てくるので走行耐久性を確保する上で有利である。

【0026】以上のようにBmを低く抑えるという技術的進歩性の面から逆行するようであるが、本願発明の要点は、MRヘッドの利点を生かして磁性層の磁気特性を調整することにより、出力は高めに保持したままノイズを低くして結果的にS/Nの高い磁気記録媒体を得ようとするものである。そして、磁気特性は抑えられているが分散性の良い強磁性粉末を使用することで表面性の良好な磁気記録媒体を得ることができ、また、結合剤樹脂や研磨剤、カーボンブラックなどの添加で走行耐久性

機能を高めることも可能である。

【0027】尚、本発明の磁気記録媒体に信号を記録するための記録ヘッドは、特に制限されるべきものではないが、電磁誘導型の薄膜磁気ヘッド、例えば、MIGヘッド等が好適に用いられる。

【0028】

【発明の実施の形態】

【磁性層】本発明の磁性層は、少なくとも支持体上に1層設けられるものであればよく、その層構成は従来公知のものが適用され得る。従って、磁性層は単層でも複数層でもよい。また、磁性層と支持体の間等に非磁性層を設けることもできる。

【0029】本発明の磁気記録媒体は前述したように支持体と磁性層の間に非磁性層を設けたものが好ましい。本発明の磁気記録媒体は前述したことなく、支持体上に磁性層を単独で形成すれば良いのであるが、支持体と磁性層との間にさらに実質的に非磁性の層を形成することにより媒体としての特性を更に改良することができる。勿論更に電磁変換特性を改良するために異なる磁性層を2層以上形成してもよい。

【0030】下層と磁性層は、支持体の片面だけでも、両面に設けても良い。上下層は下層を塗布後、下層が湿潤状態の内( $W/W=$ ウェット・オン・ウェット法)でも、乾燥した後( $W/D=$ ウェット・オン・ドライ法)にでも磁性層を設けることが出来る。生産得率の点から同時、又は逐次湿潤塗布が好ましいが、ディスクの場合は乾燥後塗布も十分使用できる。本発明の重層構成で同時に、又は逐次湿潤塗布( $W/W$ )では上層/下層が同時に形成できるため、カレンダー工程などの表面処理工程を有効に活用でき、超薄層でも磁性層の表面粗さを良化できる。

【0031】【強磁性金属粉末】本発明の磁気記録媒体Mの磁性層に使用する強磁性金属粉末としては、 $\alpha$ -Feを主成分とする強磁性合金粉末が好ましい。これらの強磁性金属粉末には所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。特に、Al、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Co、Ni、Bの少なくとも1つを $\alpha$ -Fe以外に含むことが好ましく、Co、Y、Alの少なくとも一つを含むことがさらに好ましい。Coの含有量はFeに対して0原子%以上40原子%以下が好ましく、さらに好ましくは15原子%以上35%以下、より好ましくは20原子%以上35原子%以下である。Yの含有量は1.5原子%以上12原子%以下が好ましく、さらに好ましくは3原子%以上10原子%以下、より好ましくは4原子%以上9原子%以下である。Alは1.5原子%以上12原子%以下が好ましく、さらに好

ましくは3原子%以上10原子%以下、より好ましくは4原子%以上9原子%以下である。これらの強磁性金属粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号、特公昭47-22513号、特公昭46-28466号、特公昭46-38755号、特公昭47-4286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号、特公昭39-10307号、特公昭46-39639号、米国特許第3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

【0032】強磁性金属粉末には少量の水酸化物、または酸化物が含まれてもよい。強磁性金属粉末の公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。複合有機酸塩(主としてシユウ酸塩)と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラシンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性合金粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したものでも用いることができる。

【0033】本発明の磁性層の強磁性金属粉末をBET法による比表面積で表せば $45\sim80\text{m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $50\sim70\text{m}^2/\text{g}$ である。 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下ではノイズが高くなり、 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上では表面性が得にくく好ましくない。本発明の磁性層の強磁性金属粉末の結晶子サイズは $80\sim180\text{\AA}$ であり、好ましくは $100\sim180\text{\AA}$ 、更に好ましくは $110\sim175\text{\AA}$ である。強磁性金属粉末の長軸径は $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.25\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.03\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.03\mu\text{m}$ 以上 $0.12\mu\text{m}$ 以下である。強磁性金属粉末の針状比は3以上15以下が好ましく、さらには5以上12以下が好ましい。

【0034】強磁性金属粉末の $\sigma_s$ は $70\sim180\text{emu/g}$ であり、好ましくは $70\text{emu/g}\sim160\text{emu/g}$ 、更に好ましくは $70\sim120\text{emu/g}$ である。本発明に用いる強磁性金属粉末は通常のものより低 $\sigma_s$ のものが好ましい。製法で言えば上記還元条件を弱めて金属化を抑制す

る方法、または粒子表面を充分酸化させる方法、非磁性化合物を添加あるいは表面処理する量を増加させる等が用いられる。非磁性化合物としては、特にアルミニウムの酸化物もしくは水酸化物等が好ましい。

【0035】強磁性金属粉末の含水率は0.01~2%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性金属粉末の含水率は最適化するのが好ましい。強磁性金属粉末のpHは、用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は4~12であるが、好ましくは6~10である。強磁性金属粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性金属粉末に対し0.1~10%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/m<sup>2</sup>以下になり好ましい。強磁性金属粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましいが、200ppm以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。また、本発明に用いられる強磁性金属粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。また形状については先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば針状、米粒状、紡錘状のいずれでもかまわない。強磁性金属粉末自体のSFDは小さい方が好ましく、0.8以下が好ましい。強磁性金属粉末のHcの分布を小さくする必要がある。尚、SFDが0.8以下であると、電磁変換特性が良好で、出力が高く、また、磁化反転がシャープでピークシフトも少なくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hcの分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲータイプの粒度分布を良くする、焼結を防止するなどの方法がある。

【0036】[六方晶フェライト粉末] 本発明の磁気記録媒体Bに含まれる六方晶フェライトとしては、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体等がある。具体的にはマグネットランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネットランバイト型フェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネットランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、その他所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般にはCo-Zn、Co-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sb-Zn-Co、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。原料・製法によっては特有の不純物を含有するもの

もある。

【0037】粒子サイズは六角板径で10~200nm、好ましくは10~100nmであり、特に好ましくは10~80nmである。特にトラック密度を上げるため、板径は40nm以下が好ましいが、10nm以下では熱揺らぎのため安定な磁化が望めない。200nm以上ではノイズが高く、いずれも高密度磁気記録には向かない。板状比(板径/板厚)は1~15が望ましい。好ましくは1~7である。板状比が小さいと磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、十分な配向性が得られない。15より大きいと粒子間のスタッキングによりノイズが大きくなる。この粒子サイズ範囲のBET法による比表面積は10~200m<sup>2</sup>/gを示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と符号する。粒子板径・板厚の分布は通常狭いほど好ましい。数値化は困難であるが粒子TEM写真より500粒子を無作為に測定する事で比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すとσ/平均サイズ=0.1~2.0である。粒子サイズ分布をシャープにするには粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改良処理を施すことも行われている。たとえば酸溶液中で超微細粒子を選別的に溶解する方法等も知られている。

【0038】磁性体で測定される抗磁力Hcは500e~50000e程度まで作成できる。Hcは高い方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。Hcは粒子サイズ(板径・板厚)、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。飽和磁化σsは好ましくは20emu/g~80emu/g、更に好ましくは20~60emu/gである。微粒子になるほど小さくなる傾向がある。本発明ではσsは通常より低い方が好ましい。

【0039】このようなσsを得る手段としては、結晶化温度、または熱処理温度時間を小さくする方法、添加する化合物を增量する、表面処理量を多くする方法等がある。またW型六方晶フェライトを用いることも可能である。磁性体を分散する際に磁性体粒子表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理材は無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としてはSi、Al、P、等の酸化物または水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。量は磁性体に対して0.1~10%である。磁性体のpHも分散に重要である。通常4~12程度で分散媒、ポリマーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から6~11程度が選択される。磁性体に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが通常0.01~2.0%が選ばれる。

【0040】六方晶フェライトの製法としては、①酸化バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形

成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後溶融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得るガラス結晶化法、②バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後100°C以上で液相加熱した後、洗浄・乾燥・粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得る水熱反応法、③バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し1100°C以下で処理し、粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得る共沈法等があるが、本発明は製法を選ばない。

【0041】【非磁性層】次に支持体と磁性層の間に下層である非磁性層を設ける時の下層に関する詳細な内容について説明する。本発明の下層は実質的に非磁性であればその構成は制限されるべきものではないが、通常、少なくとも樹脂からなり、好ましくは、粉体、例えば、無機粉末あるいは有機粉末が樹脂中に分散されたものが挙げられる。該無機粉末は、通常、好ましくは非磁性粉末であるが、下層が実質的に非磁性である範囲で磁性粉末も使用され得るものである。

【0042】該非磁性粉末としては、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機質化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、ヘマタイト、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タンクス滕、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せで使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 $\alpha$ -酸化鉄である。これら非磁性粉末の粒子サイズは0.005~2μmが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたらせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の粒子サイズは0.01μm~0.2μmである。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径0.08μm以下が好ましく、針状金属酸化物である場合は、長軸長が0.3μm以下が好ましく、0.2μm以下がさらに好ましい。タップ密度は0.05~2g/ml、好ましくは0.2~1.5g/mlである。非磁性粉末の含水率は0.1~5重量%、好ましくは0.2~3重量%、更に好ましくは0.3~1.5重量%である。非磁性粉末のpHは2~11であるが、pHは5.5~10の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は1~100m²/g、好ましくは5~80m²/gである。

10

20

30

40

12

<sup>2</sup>/g、更に好ましくは10~70m²/gである。非磁性粉末の結晶子サイズは0.004μm~1μmが好ましく、0.04μm~0.1μmが更に好ましい。DBP(ジブチルフタレート)を用いた吸油量は5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gである。比重は1~12、好ましくは3~6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。モース硬度は4以上、10以下のものが好ましい。非磁性粉末のSA(ステアリン酸)吸着量は1~20μmol/m²、好ましくは2~15μmol/m²、さらに好ましくは3~8μmol/m²である。pHは3~6の間にあることが好ましい。これらの非磁性粉末の表面にはAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、SnO₂、Sb₂O₃、ZnO、Y₂O₃で表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂であるが、更に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を探ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0043】本発明の下層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、ZA-G1、戸田工業社製 $\alpha$ ヘマタイトDPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPN-500BX、DBN-SA1、DBN-SA3、石原産業製酸化チタンTT0-51B、TT0-55A、TT0-55B、TT0-55C、TT0-55S、TT0-55D、SN-100、 $\alpha$ ヘマタイトE270、E271、E300、E303、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、 $\alpha$ ヘマタイト $\alpha$ -40、ティカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本エロジル製AS2BM、TiO₂P₂5、宇部興産製100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。特に好ましい非磁性粉末は二酸化チタンと $\alpha$ -酸化鉄である。

【0044】下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗Rsを下げること、光透過率を小さくすることができるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。また、下層にカーボンブラックを含ませることで潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。カーボンブラックの種類はゴム用フ

アーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。下層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

【0045】下層のカーボンブラックの比表面積は100~500m<sup>2</sup>/g、好ましくは150~400m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は20~400ml/100g、好ましくは30~400ml/100gである。カーボンブラックの粒子径は5mμ~80mμ、好ましく10~50mμ、さらに好ましくは10~40mμである。カーボンブラックのpHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/mlが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製BLACK PEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800, 880, 700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製 #3050B, #3150B, #3250B, #3750B, #3950B, #950, #650B, #970B, #850B, MA-600, MA-230, #4000, #4010、コロンビアンカーボン社製 CONDUCTEX SC, RAVEN 8800, 8000, 7000, 5750, 5250, 3500, 2100, 2000, 1800, 1500, 1255, 1250、アクゾー社製ケッテンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機質粉末に対して50重量%を越えない範囲、非磁性層総重量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」(カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

【0046】また下層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

【0047】下層の結合剤樹脂、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は以下に記載する磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤樹脂量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【結合剤】本発明に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。

【0048】熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150°C、数平均分子量が1,000~200,000、好ましくは10,000~100,000、重合度が約50~1000程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0049】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシーカーボニアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

【0050】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るために必要に応じ、-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>M、-P=O(OM)<sub>2</sub>、-O-P=O(OM)<sub>2</sub>、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、OH、NR<sub>2</sub>、N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>、(R<sub>3</sub>は炭化水素基)、エポキシ基、SH、CN、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものを用いることが好ましい。このような極性基の量は10<sup>-1</sup>~10<sup>-8</sup>モル/gであり、好ましくは10<sup>-2</sup>~10<sup>-6</sup>モル/gである。

【0051】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製VAGH、VY

HH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100F、D、日本ゼオン社製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスピオン6109、7209、東洋紡社製バイロンUR8200、UR8300、UR-8700、RV530、RV280、大日精化社製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製、MX5004、三洋化成社製サンブレンSP-150、旭化成社製サランF310、F210などがあげられる。

【0052】本発明の非磁性層、磁性層に用いられる結合剤は非磁性粉末または強磁性粉末に対し、5～50重量%の範囲、好ましくは10～30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5～30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～20重量%、ポリイソシアネートは2～20重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合は、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとイソシアネートのみを使用することも可能である。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が-50～150°C、好ましくは0°C～100°C、破断伸びが100～2000%、破断応力は0.05～10Kg/mm<sup>2</sup>、降伏点は0.05～10Kg/mm<sup>2</sup>が好ましい。

【0053】本発明の磁気記録媒体は、発明の趣旨から見て、磁性層単一の層であればよい。しかしながら、特に磁性層が0.3μm以下と薄くなった場合、磁性層と支持体との間に前述したような実質的に非磁性の層を形成することにより、さらに特性の改良を果たすことができる。本発明の磁気記録媒体は好ましくは二層以上からなる。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ非磁性層、磁性層とで変えることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層で結合剤樹脂量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層の結合剤樹脂量を増量することが有效であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするた

めには、非磁性層の結合剤樹脂量を多くして柔軟性を持たせることができる。

【0054】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、オトルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートM R、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスマジュールL、デスマジュールIL、デスマジュールN、デスマジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで各層とも用いることができる。

【0055】[カーボンブラック、研磨剤] 本発明の磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は5～500m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は10～400ml/100g、粒子径は5μm～300μm、pHは2～10、含水率は0.1～10%、タップ密度は0.1～1g/cc、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACK PEAR LS 2000、1300、1000、900、905、800、700、VULCAN XC-72、旭化成社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製、#2400B、#2300、#900、#1000、#30、#40、#10B、コロンビアンカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN-M T-P、日本EC社製、ケッテンブラックEC、などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せて使用することができる。

【0056】カーボンブラックを使用する場合は、通常、強磁性粉末に対する量の0.1～50重量%、好ましくは0.5～50重量%、更に好ましくは1.0～50重量%で用いることが好ましい。カーボンブラックは

磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは磁性層、非磁性層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」(カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

【0057】本発明に用いられる研磨剤としては $\alpha$ 化率9.0%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、コランダム、人造ダイアモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体(研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの)を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01~2 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.05~1.0 $\mu\text{m}$ が更に好ましく、特に電磁変換特性を高めるためには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたらせることが可能である。タップ密度は0.3~2g/cc、含水率は0.1~5%、pHは2~11、比表面積は1~30 $\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。具体的には住友化学社製AKP-12、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT20、HIT-30、HIT-55、HIT60、HIT70、HIT80、HIT100、レイノルズ社製、ERC-DBM、HP-DBM、HPS-DBM、不二見研磨剤社製、WA10000、上村工業社製、UB20、日本化学工業社製、G-5、クロメックスU2、クロメックスU1、戸田工業社製、TF100、TF140、イビデン社製、ベータランダムウルトラファイン、昭和鉱業社製、B-3などが挙げられる。これらの研磨剤は必要に応じ非磁性層に添加することもできる。非磁性層に添加することで表面形状を制御したり、研磨剤の突出状態を制御したりすることができる。これら磁性層、非磁性層の添加する研磨剤の粒径、量はむろん最適値に設定すべきものである。

【0058】磁性層への研磨剤の配合量は、強磁性粉末に対して好ましくは1.0~50重量%、更に好ましくは5.0~50重量%である。

【添加剤】本発明の磁性層、非磁性層に使用される、添

加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タンクスティングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、 $\alpha$ ナフチル磷酸、フェニル磷酸、ジフェニル磷酸、p-エチルベンゼンホスホン酸、フェニルホスフィン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)、および、これらの金属塩(Li、Na、K、Cuなど)または、炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)、炭素数12~22のアルコキシアルコール、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミン、などが使用できる。

【0059】これらの具体例としては脂肪酸では、カプリン酸、カブリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、などが挙げられる。エステル類ではブチルステアレート、オクチルステアレート、アミルステアレート、イソオクチルステアレート、ブチルミリステート、オクチルミリステート、ブトキシエチルステアレート、ブトキシジエチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-オクチルドデシルバルミテート、2-ヘキシルドデシルバルミテート、イソヘキサデシルステアレート、オレイルオレエート、ドデシルステアレート、トリデシルステアレート、エルカ酸オレイル、ネオペンチルグリコールジデカノエート、エチレングリコールジオレイル、アルコール類ではオレイルアルコール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、などがあげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等

のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルфон酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エチル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エチル類、アルキルベタイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」(産業図書株式会社発行)に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0060】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量、および相乗的効果を生み出す潤滑剤の併用比率は目的に応じ最適に定められるべきものである。非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点、融点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を中間層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として強磁性粉末または非磁性粉末に対し、0.1%~50%、好ましくは2%~25%の範囲で選択される。

【0061】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性および非磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に強磁性粉末と混合する場合、強磁性粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によつてはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

【0062】本発明で用いられる有機溶剤は公知のものが使用でき、例えば特開平6-68453に記載の溶剤を用いることができる。

【層構成】本発明の磁気記録媒体の厚み構成は支持体が2~100μm、好ましくは2~80μmである。コンピューターテープの支持体は、3.0~6.5μm(好ましくは、3.0~6.0μm、更に好ましくは、4.0~5.5μm)の範囲の厚さのものが使用される。

【0063】支持体と非磁性層または磁性層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。本下塗層厚みは0.01~0.5μm、好ましくは0.02~0.5μmである。本発明は通常、支持体両面に非磁性層と磁性層を設けてなる両面磁性層ディスク状媒体であっても、片面のみに設けてもかまわない。この場合、帶

10

20

30

40

50

電防止やカール補正などの効果を出すために非磁性層、磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~4μm、好ましくは0.3~2.0μmである。これらの下塗層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0064】本発明の磁気記録媒体の磁性層の厚みは用いるヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものであるが、一般には0.05μm以上0.25μm以下であり、好ましくは0.05μm以上0.20μm以下である。磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。

【0065】下層である非磁性層の厚みは0.2μm以上5.0μm以下、好ましくは0.3μm以上3.0μm以下、さらに好ましくは1.0μm以上2.5μm以下である。なお、本発明媒体の下層は実質的に非磁性層であればその効果を発揮するものあり、たとえば不純物としてあるいは意図的に少量の磁性体を含んでも、本発明の効果を示すものあり、本発明と実質的に同一の構成と見なすことができることは言うまでもない。実質的に非磁性層であるということは、前述したように上層の磁性層の電磁変換特性に実質的な影響を及ぼさないと言う意味であり、具体的には、その残留磁束密度が100G以下、または抗磁力が1000e以下であることを示し、好ましくは残留磁束密度と抗磁力をもたないことを示す。

【0066】[バックコート層] 一般に、コンピュータデータ記録用の磁気テープは、ビデオテープ、オーディオテープに比較して、繰り返し走行性が強く要求される。このような高い走行耐久性を維持させるために、バックコート層には、カーボンブラックと無機粉末が含有されていることが好ましい。

【0067】カーボンブラックは、平均粒子サイズの異なる二種類のものを組み合わせて使用することが好ましい。この場合、平均粒子サイズが10~20mμの微粒子状カーボンブラックと平均粒子サイズが230~300mμの粗粒子状カーボンブラックを組み合わせて使用することが好ましい。一般に、上記のような微粒子状のカーボンブラックの添加により、バックコート層の表面電気抵抗を低く設定でき、また光透過率も低く設定できる。磁気記録装置によっては、テープの光透過率を利用し、動作の信号に使用しているものが多くあるため、このような場合には特に微粒子状のカーボンブラックの添加は有効になる。また微粒子状カーボンブラックは一般に液体潤滑剤の保持力に優れ、潤滑剤併用時、摩擦係数の低減化に寄与する。一方、粒子サイズが230~300mμの粗粒子状カーボンブラックは、固体潤滑剤としての機能を有しており、またバック層の表面に微小突起を形成し、接触面積を低減化して、摩擦係数の低減化に寄与する。しかし粗粒子状カーボンブラックは、過酷な

走行系では、テープ摺動により、バックコート層からの脱落が生じ易くなり、エラー比率の増大につながる欠点を有している。

【0068】微粒子状カーボンブラックの具体的な商品としては、以下のものを挙げることができる。RAVE N 2000B ( $18\text{ m}\mu$ )、RAVEN 1500B ( $17\text{ m}\mu$ ) (以上、コロンビアカーボン社製)、BP 800 ( $17\text{ m}\mu$ ) (キャボット社製)、PRINNTEX 90 ( $14\text{ m}\mu$ )、PRINTEX 95 ( $15\text{ m}\mu$ )、PRINTEX 85 ( $16\text{ m}\mu$ )、PRINTEX 75 ( $17\text{ m}\mu$ ) (以上、デグサ社製)、#3950 ( $16\text{ m}\mu$ ) (三菱化成工業(株)製)。

【0069】また粗粒子カーボンブラックの具体的な商品の例としては、サーマルブラック ( $270\text{ m}\mu$ ) (カーンカルブ社製)、RAVEN MTP ( $275\text{ m}\mu$ ) (コロンビアカーボン社製) を挙げることができる。バックコート層において、平均粒子サイズの異なる二種類のものを使用する場合、 $10 \sim 20\text{ m}\mu$  の微粒子状カーボンブラックと  $230 \sim 300\text{ m}\mu$  の粗粒子状カーボンブラックの含有比率(重量比)は、前者:後者 = 98 : 2 ~ 75 : 25 の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、95 : 5 ~ 85 : 15 の範囲である。

【0070】バックコート層中のカーボンブラック(二種類のものを使用する場合には、その全量)の含有量は、結合剤 100 重量部に対して、通常  $30 \sim 80$  重量部の範囲であり、好ましくは、 $45 \sim 65$  重量部の範囲である。無機粉末は、硬さの異なる二種類のものを併用することが好ましい。具体的には、モース硬度 3 ~ 4.5 の軟質無機粉末とモース硬度 5 ~ 9 の硬質無機粉末とを使用することが好ましい。

【0071】モース硬度が 3 ~ 4.5 の軟質無機粉末を添加することで、繰り返し走行による摩擦係数の安定化を図ることができる。しかもこの範囲の硬さでは、摺動ガイドポールが削られることもない。またこの無機粉末の平均粒子サイズは、 $30 \sim 50\text{ m}\mu$  の範囲にあることが好ましい。モース硬度が 3 ~ 4.5 の軟質無機粉末としては、例えば、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、及び酸化亜鉛を挙げることができる。これらは、単独で、あるいは二種以上を組み合わせて使用することができます。これらの中では、特に、炭酸カルシウムが好ましい。

【0072】バックコート層内の軟質無機粉末の含有量は、カーボンブラック 100 重量部に対して  $10 \sim 140$  重量部の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、 $35 \sim 100$  重量部である。モース硬度が 5 ~ 9 の硬質無機粉末を添加することにより、バックコート層の強度が強化され、走行耐久性が向上する。これらの無機粉末をカーボンブラックや前記軟質無機粉末と共に使用すると、繰り返し摺動に対しても劣化が少なく、強いバ

10

20

30

40

50

ックコート層となる。またこの無機粉末の添加により、適度の研磨力が付与され、テープガイドポール等への削り屑の付着が低減する。特に軟質無機粉末(中でも、炭酸カルシウム)と併用すると、表面の粗いガイドポールに対しての摺動特性が向上し、バックコート層の摩擦係数の安定化も図ることができる。

【0073】硬質無機粉末は、その平均粒子サイズが  $80 \sim 250\text{ m}\mu$  (更に好ましくは、 $100 \sim 210\text{ m}\mu$ ) の範囲にあることが好ましい。モース硬度が 5 ~ 9 の硬質無機粉末としては、例えば、 $\alpha$ -酸化鉄、 $\alpha$ -アルミナ、及び酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) を挙げができる。これらの粉末は、それぞれ単独で用いても良いし、あるいは併用しても良い。これらの内では、 $\alpha$ -酸化鉄又は $\alpha$ -アルミナが好ましい。

【0074】硬質無機粉末の含有量は、カーボンブラック 100 重量部に対して通常  $3 \sim 30$  重量部であり、好ましくは、 $3 \sim 20$  重量部である。バックコート層に前記軟質無機粉末と硬質無機粉末とを併用する場合、軟質無機粉末と硬質無機粉末との硬さの差が、2 以上(更に好ましくは、2.5 以上、特に、3 以上)であるように軟質無機粉末と硬質無機粉末とを選択して使用することが好ましい。

【0075】バックコート層には、前記それぞれ特定の平均粒子サイズを有するモース硬度の異なる二種類の無機粉末と、前記平均粒子サイズの異なる二種類のカーボンブラックとが含有されていることが好ましい。特に、この組み合わせにおいて、軟質無機粉末として炭酸カルシウムが含有されていることが好ましい。バックコート層には、潤滑剤を含有させることができる。潤滑剤は、前述した非磁性層、あるいは磁性層に使用できる潤滑剤として挙げた潤滑剤の中から適宜選択して使用できる。バックコート層において、潤滑剤は、結合剤 100 重量部に対して通常  $1 \sim 5$  重量部の範囲で添加される。

【0076】[支持体] 本発明に用いられる支持体は、特に制限されるべきものではないが、実質的に非磁性で可撓性のものが好ましい。本発明に用いられる支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリニアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルfonyl、ポリアラミド、芳香族ポリアミド、ポリベンゾキサゾールなどの公知のフィルムが使用できる。ポリエチレンナフタレート、ポリアミドなどの高強度支持体を用いることが好ましい。また必要に応じ、磁性面とベース面の表面粗さを変えるため特開平3-224127に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などを起こしても良い。また本発明の支持体としてアルミまたはガラス基板を適用することも可能である。

【0077】本発明の目的を達成するには、支持体としてWYKO社製TOPO-3Dのmira法で測定した中心面平均表面粗さは8.0nm以下、好ましくは4.0nm以下、さらに好ましくは2.0nm以下のものを使用する必要がある。これらの支持体は単に中心面平均表面粗さが小さいだけではなく、0.5μm以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーハとしては一例としてはCa, Si, Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末があげられる。支持体の最大高さSRmaxは1μm以下、十点平均粗さSRzは0.5μm以下、中心面山高さSRpは0.5μm以下、中心面谷深さSRvは0.5μm以下、中心面面積率SSrは10%以上、90%以下、平均波長Sλは5μm以上、300μm以下が好ましい。所望の電磁変換特性と耐久性を得るために、これら支持体の表面突起分布をフィラーにより任意にコントロールできるものであり、0.01μmから1μmの大きさのものの各々を0.1mm<sup>2</sup>あたり0個から2000個の範囲でコントロールすることができる。

【0078】本発明に用いられる支持体のF-5値は好ましくは5~50Kg/mm<sup>2</sup>、また、支持体の100°C、30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80°C30分での熱収縮率は好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.1%以下である。破断強度は5~100Kg/mm<sup>2</sup>、弾性率は100~2000Kg/mm<sup>2</sup>、が好ましい。温度膨張係数は10<sup>-4</sup>~10<sup>-8</sup>/°Cであり、好ましくは10<sup>-6</sup>~10<sup>-8</sup>/°Cである。湿度膨張係数は10<sup>-4</sup>/RH%以下であり、好ましくは10<sup>-5</sup>/RH%以下である。これらの熱特性、寸法特性、機械強度特性は支持体の面内各方向に対し10%以内の差でほぼ等しいことが好ましい。

【0079】[製法] 本発明の磁気記録媒体の磁性塗料、非磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、非磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術を一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は強磁性粉末または非磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部(た

10

20

30

40

50

だし全結合剤の30%以上が好ましい)および強磁性粉末100部に対し15~500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338、特開平1-79274に記載されている。また、磁性層液および非磁性層液を分散させるにはガラスビーズを用いることができるが、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。

【0080】本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布する場合、以下のような方式を用いることが好ましい。第一に磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗布し、下層がウェット状態のうちに特公平1-46186や特開昭60-238179、特開平2-265672に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法。第二に特開昭63-88080、特開平2-17971、特開平2-265672に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する方法。第三に特開平2-174965に開示されているバックアッププロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する方法である。なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174や特開平1-236968に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471に開示されている数値範囲を満足する必要がある。本発明の構成を実現するには下層を塗布し乾燥させたのち、その上に磁性層を設ける逐次重層塗布をもちいてもむろんかまわず、本発明の効果が失われるものではない。ただし、塗布欠陥を少なくし、ドロップアウトなどの品質を向上させるためには、前述の同時重層塗布を用いることが好ましい。

【0081】ディスクの場合、配向装置を用いず無配向でも十分に等方的な配向性が得られることもあるが、コバルト磁石を斜めに交互に配置すること、ソレノイドで交流磁場を印加するなど公知のランダム配向装置を用いることが好ましい。等方的な配向とは強磁性金属粉末の場合、一般的には面内2次元ランダムが好ましいが、垂直成分をもたせて3次元ランダムとすることもできる。六方晶フェライトの場合は一般的に面内および垂直方向の3次元ランダムになりやすいが、面内2次元ランダムとすることも可能である。また異極対向磁石など公知の方法を用い、垂直配向とすることで円周方向に等方的な磁気特性を付与することもできる。特に高密度記録を行う場合は垂直配向が好ましい。またスピンドルコートを用

い、円周配向しても良い。

【0082】磁気テープの場合はコバルト磁石やソレノイドを用いて長手方向に配向する。乾燥風の温度、風量、塗布速度を制御することで塗膜の乾燥位置を制御できる様にすることが好ましく、塗布速度は20m/min～1000m/min、乾燥風の温度は60°C以上が好ましい、また磁石ゾーンに入る前に適度の予備乾燥を行うこともできる。

【0083】カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールで処理するが、特に両面磁性層とする場合は金属ロール同志で処理することが好ましい。処理温度は、好ましくは50°C以上、さらに好ましくは100°C以上である。線圧力は好ましくは200Kg/cm以上、さらに好ましくは300Kg/cm以上である。

【0084】〔物理特性〕本発明になる磁気記録媒体の磁性層の飽和磁束密度は強磁性金属粉末を用いた場合抗磁力の分布は狭い方が好ましく、SFDおよびSFD<sub>r</sub>は0.6以下が好ましい。角形比は2次元ランダムの場合は0.55以上0.67以下で、好ましくは0.58以上、0.64以下、3次元ランダムの場合は0.45以上、0.55以下が好ましく、垂直配向の場合は垂直方向に0.6以上好ましくは0.7以上、反磁界補正を行った場合は0.7以上好ましくは0.8以上である。2次元ランダム、3次元ランダムとも配向度比は0.8以上が好ましい。2次元ランダムの場合、垂直方向の角形比、Br、HcおよびHrは面内方向の0.1～0.5倍以内とすることが好ましい。

【0085】磁気テープの場合、角形比は0.7以上、好ましくは0.8以上である。本発明の磁気記録媒体のヘッドに対する摩擦係数は温度-10°Cから40°C、湿度0%から95%の範囲において0.5以下、好ましくは0.3以下、表面固有抵抗は好ましくは磁性面10<sup>4</sup>～10<sup>12</sup>オーム/sq、帯電位は-500Vから+500V以内が好ましい。磁性層の0.5%伸びでの弾性率は面内各方向で好ましくは100～2000Kg/mm<sup>2</sup>、破断強度は好ましくは10～70Kg/mm<sup>2</sup>、磁気記録媒体の弾性率は面内各方向で好ましくは100～1500Kg/mm<sup>2</sup>、残留のびは好ましくは0.5%以下、100°C以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。磁性層のガラス転移温度(110Hzで測定した動的粘弹性測定の損失弾性率の極大点)は50°C以上120°C以下が好ましく、非磁性層のそれは

0°C～100°Cが好ましい。損失弾性率は1×10<sup>8</sup>～8×10<sup>9</sup>dyne/cm<sup>2</sup>の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向で10%以内でほぼ等しいことが好ましい。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは10mg/m<sup>2</sup>以下である。塗布層が有する空隙率は非磁性下層、磁性層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方が良い場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるディスク媒体では空隙率が大きい方が走行耐久性は好ましいことが多い。

【0086】磁性層の中心面平均表面粗さRaはWYC O社製TOPO-3Dのmirau法を用いて約250μm×250μmの面積での測定で4.0nm以下、好ましくは3.8nm以下、さらに好ましくは3.5nm以下である。磁性層の最大高さSRmaxは0.5μm以下、十点平均粗さSRzは0.3μm以下、中心面山高さSRpは0.3μm以下、中心面谷深さSRvは0.3μm以下、中心面面積率SSrは20%以上、80%以下、平均波長Sλaは5μm以上、300μm以下が好ましい。磁性層の表面突起は0.01μmから1μmの大きさのものを0個から2000個の範囲で任意に設定することが可能であり、これにより電磁変換特性、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロールや磁性層に添加する粉体の粒径と量、カレンダ処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。カールは±3mm以内とすることが好ましい。

【0087】本発明の磁気記録媒体で非磁性層と磁性層を有する場合、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのを容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当たりを良くするなどである。

#### 【0088】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるべきものではない。尚、「部」は「重量部」を示す。実施例で使用した強磁性粉末の特性を表1と表2に示す。

#### 【0089】

【表1】

表1 バリウムフェライト粉末磁性体

| 磁性体<br>No | 板 径<br>(mm) | $\sigma_s$<br>(emu/g) | Hc<br>(Oe) | 含有元素 (Ba 1モルに対するモル数)                    |
|-----------|-------------|-----------------------|------------|---|
| B-A       | 30          | 55                    | 2450       | Zn 0.8, Co 1.0, Nb 0.4, Al 0.05         |
| B-B       | 30          | 42                    | 2300       | Zn 0.8, Co 1.0, Nb 0.4, Al 5.00         |
| B-C       | 30          | 21                    | 2500       | Zn 0.8, Co 1.0, Nb 0.4, Al 6.00, Si 5.0 |
| B-D       | 30          | 26                    | 2700       | Zn 3.0, Ti 0.5, Mg 0.5, Al 3.00, Si 3.0 |
| B-E       | 30          | 33                    | 2200       | Zn 3.0, Ti 0.5, Mg 0.5, Al 2.00, Si 2.0 |
| B-F       | 40          | 37                    | 2450       | Zn 0.7, Co 0.2, Nb 0.3, Al 5.00         |
| B-G       | 20          | 35                    | 2910       | Zn 0.8, Co 0.1, Nb 0.5, Al 2.00         |
| B-H       | 30          | 38                    | 2450       | Zn 0.8, Co 0.1, Nb 0.4, Al 2.00, Si 1.0 |
| B-I       | 30          | 32                    | 1860       | Zn 0.7, Co 0.2, Nb 0.3, Al 2.00, Si 1.0 |

【0090】バリウムフェライトは表面処理剤A1とSiの化合物量を変えることで $\sigma_s$ を変化させた。

【0091】

【表2】

表2 強磁性金属粉末磁性体

| 磁性体<br>No | 長軸長<br>(mm) | $\sigma_s$<br>(emu/g) | Hc<br>(Oe) | 含有元素<br>(Fe に対する原子%) |
|-----------|-------------|-----------------------|------------|----------------------|
| M-A       | 70          | 150                   | 2450       | Co 28, Al 7, Y 6     |
| M-B       | 70          | 110                   | 2300       | Co 20, Al 7, Y 6     |
| M-C       | 70          | 75                    | 2500       | Co 10, Al 10, Y 5    |
| M-D       | 70          | 82                    | 2200       | Co 5, Al 7, Y 6      |
| M-E       | 70          | 90                    | 2200       | Co 5, Al 7, Y 6      |
| M-F       | 100         | 100                   | 2450       | Co 28, Al 10, Y 5    |
| M-G       | 50          | 95                    | 2550       | Co 28, Al 7, Y 6     |
| M-H       | 70          | 105                   | 2450       | Co 20, Al 5, Y 3     |
| M-I       | 70          | 90                    | 2000       | Co 5, Al 3, Y 1      |

\* 【0092】強磁性金属粉末の $\sigma_s$ は、強磁性金属粉末の合成時に粒子の表面処理剤として使用するA1化合物およびY化合物の量の調整、ゲータイトの還元後の徐酸化条件を還元炉中に導入する徐酸化用の通気ガス中の酸素含有量、通気時間、徐酸化温度などを調整することにより変化させた。

30

\*

#### <塗料の作成>

磁性塗料1 (六方晶系フェライト粉末:ディスク)

バリウムフェライト粉末 (表1に記載) 100部

塩化ビニル共重合体

MR 555 (日本ゼオン社製) 5部

ポリウレタン樹脂

UR 8200 (東洋紡社製) 3部

$\alpha$ アルミナ

HIT 55 (住友化学社製) 10部

粒子サイズ0.3  $\mu\text{m}$

カーボンブラック

#50 (旭カーボン社製) 1部

平均一次粒子径0.09  $\mu\text{m}$

比表面積2.8  $\text{m}^2/\text{g}$

DBP吸油量6.1 ml/100 g

|   |      |
|---|------|
| pH 7.5                                  |      |
| 揮発分1.0%                                 |      |
| フェニルホスホン酸                               | 2部   |
| ブチルステアレート                               | 10部  |
| ブトキシエチルステアレート                           | 5部   |
| イソヘキサデシルステアレート                          | 3部   |
| ステアリン酸                                  | 2部   |
| メチルエチルケトン                               | 125部 |
| シクロヘキサン                                 | 125部 |
| 磁性塗料2 (六方晶系フェライト粉末:テープ)                 |      |
| バリウムフェライト粉末(表1に記載)                      | 100部 |
| 塩化ビニル系共重合体                              |      |
| MR 555 (日本ゼオン社製)                        | 6部   |
| ポリウレタン樹脂                                | 3部   |
| UR 8200 (東洋紡社製)                         | 3部   |
| $\alpha$ -アルミナ(粒子サイズ0.3 $\mu\text{m}$ ) |      |
| HIT 55 (住友化学社製)                         | 2部   |
| カーボンブラック(粒子サイズ0.015 $\mu\text{m}$ )     |      |
| #55 (旭カーボン社製)                           | 5部   |
| ブチルステアレート                               | 1部   |
| ステアリン酸                                  | 2部   |
| メチルエチルケトン                               | 125部 |
| シクロヘキサン                                 | 125部 |
| <塗料の作成>                                 |      |
| 磁性塗料3 (強磁性金属粉末:ディスク)                    |      |
| 強磁性金属粉末(表2に記載)                          | 100部 |
| 塩化ビニル共重合体                               |      |
| MR 110 (日本ゼオン社製)                        | 1.2部 |
| ポリウレタン樹脂                                |      |
| UR 8200 (東洋紡社製)                         | 3部   |
| $\alpha$ アルミナ                           |      |
| HIT 55 (住友化学社製)                         | 10部  |
| カーボンブラック                                |      |
| #50 (旭カーボン社製)                           | 5部   |
| フェニルホスホン酸                               | 3部   |
| ブチルステアレート                               | 10部  |
| ブトキシエチルステアレート                           | 5部   |
| イソヘキサデシルステアレート                          | 3部   |
| ステアリン酸                                  | 2部   |
| メチルエチルケトン                               | 180部 |
| シクロヘキサン                                 | 180部 |
| 磁性層塗料4 (強磁性金属粉末:テープ)                    |      |
| 強磁性金属粉末(表2に記載)                          | 100部 |
| 塩化ビニル系共重合体                              |      |
| MR 110 (日本ゼオン社製)                        | 1.2部 |
| ポリウレタン樹脂                                |      |
| UR 8200 (東洋紡社製)                         | 3部   |
| $\alpha$ -アルミナ                          |      |
| HIT 55 (住友化学社製)                         | 2部   |
| カーボンブラック                                |      |

31

|  |      |
|--|------|
| # 55 (旭カーボン社製)                                   |      |
| ブチルステアレート  | 1部   |
| ステアリン酸   | 1部   |
| メチルエチルケトン  | 5部   |
| シクロヘキサン  | 100部 |
| トルエン   | 20部  |
| トルエン   | 60部  |
| 非磁性塗料5 (非磁性層用:ディスク)                              |      |
| 非磁性粉末 TiO <sub>2</sub> 結晶系ルチル                    | 80部  |
| 平均一次粒子径0.035 μm、BET法による比表面積 40 m <sup>2</sup> /g |      |
| pH 7 TiO <sub>2</sub> 含有量90%以上、                  |      |
| DBP吸油量27~38g/100g、                               |      |
| 表面処理剤Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8重量%         |      |
| カーボンブラック   |      |
| コンダクテックスSC-U (コロンビアンカーボン社製)                      | 20部  |
| 平均一次粒子径0.020 μm                                  |      |
| 比表面積220 m <sup>2</sup> /g                        |      |
| DBP吸油量115 ml/100 g                               |      |
| pH 7.0   |      |
| 揮発分1.5%  |      |
| 塩化ビニル共重合体  |      |
| MR110 (日本ゼオン社製)                                  | 12部  |
| ポリウレタン樹脂   |      |
| UR8200 (東洋紡社製)                                   | 5部   |
| フェニルホスホン酸  | 4部   |
| ブチルステアレート  | 10部  |
| ブトキシエチルステアレート                                    | 5部   |
| イソヘキサデシルステアレート                                   | 2部   |
| ステアリン酸   | 3部   |
| メチルエチルケトン/シクロヘキサン (8/2混合溶剤)                      | 250部 |
| 非磁性塗料6 (非磁性層用:テープ)                               |      |
| 非磁性粉末 TiO <sub>2</sub> 結晶系ルチル                    | 80部  |
| 平均一次粒子径0.035 μm、BET法による比表面積 40 m <sup>2</sup> /g |      |
| pH 7 TiO <sub>2</sub> 含有量90%以上、                  |      |
| DBP吸油量27~38g/100g、                               |      |
| 表面処理剤Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8重量%         |      |
| カーボンブラック   |      |
| コンダクテックスSC-U (コロンビアンカーボン社製)                      | 20部  |
| 塩化ビニル共重合体  |      |
| MR110 (日本ゼオン社製)                                  | 12部  |
| ポリウレタン樹脂   |      |
| UR8200 (東洋紡社製)                                   | 5部   |
| フェニルホスホン酸  | 4部   |
| ブチルステアレート  | 1部   |
| ステアリン酸   | 3部   |
| メチルエチルケトン/シクロヘキサン (8/2混合溶剤)                      | 250部 |

32

製法1 ディスク  
上記の塗料のそれぞれについて、各成分をニーダで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを非磁性層の塗布液には10部、磁性層の塗布液には10部を加え、さらにそれぞれ50部、シクロヘキサン40部を加え、1 μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。  
【0093】得られた非磁性層塗布液を、乾燥後の厚さが1.5 μmになるようにさらにその直後にその上に磁

性層の厚さが $0.15\mu\text{m}$ になるように、厚さ $6.2\mu\text{m}$ で中心面平均表面粗さが $3\text{nm}$ のポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに周波数 $50\text{Hz}$ 、磁場強度 $250\text{ガウス}$ また周波数 $50\text{Hz}$ 、 $120\text{ガウス}$ の2つの磁場強度交流磁場発生装置の中を通過されランダム配向処理を行い乾燥後、7段のカレンダで温度 $90^\circ\text{C}$ 、線圧 $300\text{kg/cm}^2$ にて処理を行い、 $3.5\text{吋}$ に打ち抜き表面研磨処理してディスク媒体を得た。

【0094】尚、必要に応じディスク形状に打ち抜いたあと高温でのサーモ処理（通常 $50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ ）を行ない塗布層の硬化処理を促進させる、研磨テープでバニッシュ処理をおこない、表面の突起を削るなどの後処理を行ってもよい。

#### 製法1-2 ディスク

媒体NoB-6、NoB-9、NoB-15については塗料作成組成の強磁性粉末100部の内それぞれ45%、60%、45%を $\alpha$ アルミナ（HIT80：住友化学社製）に置き換えて分散し塗料とした他は上記製法1と同様にしてデスク媒体を作成した。

#### 製法2 コンピューターテープ

上記の塗料について、各成分をニーダで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを非磁性層の塗布液には2.5部、磁性層の塗布液には3部を加え、さらにそれにシクロヘキサン40部を加え、 $1\mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0095】得られた非磁性層塗布液を、乾燥後の厚さが $1.7\mu\text{m}$ になるようにさらにその直後にその上に磁性層の厚さが $0.15\mu\text{m}$ になるように、厚さ $4.4\mu\text{m}$ で中心面平均表面粗さが $2\text{nm}$ のアラミド支持体（商品名：ミクトロン）上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに $6000\text{G}$ の磁力を持つコバルト磁石と $6000\text{G}$ の磁力を持つソレノイドにより配向させた。乾燥後、金属ロールのみから構成される7段

10

20

30

のカレンダーで温度 $85^\circ\text{C}$ にて分速 $200\text{m/min}$ で処理を行い、その後、厚み $0.5\mu\text{m}$ のバック層（カーボンブラック平均粒子サイズ： $17\text{m}\mu$  100部、炭酸カルシウム 平均粒子サイズ： $40\text{m}\mu$  80部、 $\alpha$ アルミナ 平均粒子サイズ： $200\text{m}\mu$  5部をニトロセルロース樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネートに分散）を塗布した。 $3.8\text{mm}$ の幅にスリットし、スリット品の送り出し、巻き取り装置を持った装置に不織布とカミソリブレードが磁性面に押し当たるように取り付け、テープクリーニング装置で磁性層の表面のクリーニングを行い、テープ試料を得た。

#### 製法2-2 コンピューターテープ

媒体NoM-6、NoM-9、NoM-15については塗料作成組成の強磁性粉末100部の内それぞれ45%、60%、45%を $\alpha$ アルミナ（HIT80：住友化学社製）に置き換えて分散し塗料とした他は上記製法2と同様にしてテープ媒体を作成した。

【0096】以上のようにして得られたディスク及びコンピューターテープの性能を下記により評価し、その結果を表3及び4に示した。

#### 測定

(1) 磁気特性 (Hc、Bm、SQ(角形比))：振動試料型磁束計（東英工業社製）を用い、 $H_m 10\text{KOe}$ で測定した。

(2) SN比（ディスク）：記録ヘッド（MIG、ギャップ $0.15\mu\text{m}$ 、 $1.8\text{T}$ ）と再生用MRヘッドをスピンドルに取り付けて測定した。回転数 $2500\text{r.p.m.}$ 、半径 $30\text{mm}$ 、出力は $100\text{kbp.i}$ 、ノイズはDCノイズ。

(3) SN比（テープ）：記録ヘッド（MIG、ギャップ $0.15\mu\text{m}$ 、 $1.8\text{T}$ ）と再生用MRヘッドをドラムテスターに取り付けて測定した。ヘッド-メディア相対速度 $5\text{m/min}$ 、記録波長 $0.35\mu\text{m}$ 。ノイズは変調ノイズを測定。

#### 評価結果

【0097】

【表3】

表3 バリウムフェライト媒体の結果

| 媒体<br>No | 備考  | 媒体   | 磁性体<br>No | Hc<br>(Oe) | Bm<br>(G) | SQ   | SN<br>(dB) |
|----------|-----|------|-----------|------------|-----------|------|------------|
| B-1      | 比較例 | ディスク | B-B       | 2280       | 1100      | 0.5  | -0.5       |
| B-2      | 比較例 | ディスク | B-A       | 2400       | 1500      | 0.51 | 0          |
| B-3      | 比較例 | ディスク | B-C       | 2440       | 250       | 0.5  | -1.2       |
| B-4      | 実施例 | ディスク | B-D       | 2680       | 450       | 0.5  | 0.5        |
| B-5      | 実施例 | ディスク | B-E       | 2130       | 800       | 0.51 | 1.3        |
| B-6      | 実施例 | ディスク | B-A       | 2460       | 800       | 0.51 | 1.4        |
| B-7      | 実施例 | ディスク | B-F       | 2400       | 950       | 0.5  | 1.5        |
| B-8      | 実施例 | ディスク | B-G       | 2860       | 950       | 0.51 | 3.5        |
| B-9      | 比較例 | ディスク | B-G       | 2840       | 240       | 0.52 | -0.4       |
| B-10     | 実施例 | ディスク | B-H       | 2400       | 950       | 0.51 | 2          |
| B-11     | 比較例 | ディスク | B-I       | 1820       | 800       | 0.5  | -1.2       |
| B-12     | 比較例 | テープ  | B-B       | 2370       | 1100      | 0.89 | 0          |
| B-13     | 比較例 | テープ  | B-C       | 2520       | 250       | 0.9  | -1.5       |
| B-14     | 実施例 | テープ  | B-E       | 2210       | 800       | 0.91 | 1          |
| B-15     | 実施例 | テープ  | B-A       | 2550       | 800       | 0.88 | 1.3        |
| B-16     | 比較例 | テープ  | B-I       | 1950       | 800       | 0.88 | 0          |
| B-17     | 実施例 | テープ  | B-G       | 2960       | 950       | 0.8  | 3.8        |

【0098】

【表4】

表4 強磁性金属粉末媒体の結果

| 媒体No | 備考  | 媒体   | 磁性体No | Hc<br>(Oe) | Bm<br>(G) | SQ   | SN<br>(dB) |
|------|-----|------|-------|------------|-----------|------|------------|
| M-1  | 比較例 | ディスク | M-B   | 2160       | 1600      | 0.6  | -1         |
| M-2  | 比較例 | ディスク | M-A   | 2360       | 3200      | 0.62 | 0          |
| M-3  | 比較例 | ディスク | M-C   | 2410       | 600       | 0.63 | -1.5       |
| M-4  | 実施例 | ディスク | M-D   | 2080       | 850       | 0.6  | 1          |
| M-5  | 実施例 | ディスク | M-E   | 2110       | 850       | 0.63 | 1.6        |
| M-6  | 実施例 | ディスク | M-A   | 2430       | 850       | 0.64 | 2          |
| M-7  | 実施例 | ディスク | M-F   | 2360       | 1300      | 0.61 | 1.3        |
| M-8  | 実施例 | ディスク | M-G   | 2460       | 1300      | 0.6  | 2.5        |
| M-9  | 比較例 | ディスク | M-G   | 2510       | 600       | 0.61 | 0          |
| M-10 | 実施例 | ディスク | M-H   | 2380       | 1450      | 0.63 | 2          |
| M-11 | 比較例 | ディスク | M-I   | 1890       | 1200      | 0.6  | -1.2       |
| M-12 | 比較例 | テープ  | M-B   | 2230       | 1600      | 0.89 | 0          |
| M-13 | 比較例 | テープ  | M-C   | 2530       | 600       | 0.9  | -2.1       |
| M-14 | 実施例 | テープ  | M-E   | 2200       | 900       | 0.91 | 1          |
| M-15 | 実施例 | テープ  | M-A   | 2530       | 900       | 0.88 | 2.3        |
| M-16 | 比較例 | テープ  | M-I   | 1940       | 1250      | 0.88 | 0          |
| M-17 | 実施例 | テープ  | M-G   | 2530       | 1300      | 0.8  | 2.8        |

【0099】表3、表4に示す様に磁性層のHcが20000e以上で、かつBmが800～1500Gである本発明による実施例は、それらの範囲外である比較例に比べてSNに優れ、従来にない特性であることがわかる。

#### 【0100】

【発明の効果】本発明は、磁性層の強磁性粉末として六方晶系フェライトを用い、該磁性層の飽和磁束密度を3

00G～1000G、該磁性層の抗磁力を20000e以上とするか、磁性層の強磁性粉末として強磁性金属粉末を用い、該磁性層の飽和磁束密度を800G～1500G、該磁性層の抗磁力を20000e以上とした、MRヘッドを用いるシステムに供される塗布型磁気記録媒体であり、経済性に優れ、かつノイズの低い高密度特性に優れる磁気記録媒体を提供するものである。